

の紡糸ピッチノズルの周囲に同心円状に配置したガス流路管から気体を噴出させることにより、吐出された繊維状ピッチの細径化を図る方法が開示されている。

また、特開 2000-8227 号公報の 1、2 頁にはピッチ吐出ノズル列の両側にスリット状の気体噴出孔を設け、噴出孔から噴出したピッチに接触させること

- 5 で繊維状ピッチの細径化を図る方法が開示されている。これらの方法では、従来よりも繊維径の細い炭素繊維を製造することができるが、これらの方法で得られる炭素繊維の繊維径は平均で 1～5  $\mu\text{m}$  程度であり、これよりも細い極細炭素繊維からなる不織布を得ることは実質上困難であったため、炭素繊維からなる高気孔率の布帛は今まで得ることが出来なかった。

10

#### 発明の開示

それ故、本発明の目的は、従来技術では達成し得なかった極細炭素繊維からなる不織布を提供することにある。

- 15 本発明の他の目的は、本発明の上記不織布を製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記不織布を用いた燃料電池電極を製造するための基材、前駆体および材料を提供することにある。

本発明のさらに、他の目的は、本発明の上記不織布を用いた複合材料を提供することにある。

- 20 本発明のさらに他の目的は、本発明の上記不織布を用いた金属担持不織布およびそれを用いた大気浄化用フィルターを提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

- 25 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、  
 繊維径が 0.01～1  $\mu\text{m}$  の範囲にある炭素繊維の集合体からなる不織布によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、

(1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドからなる群から

選ばれる少なくとも1種の熱可塑性炭素前駆体1～150重量部からなる混合物からメルトブロー法により前駆体繊維の集合体を形成する工程、

(2) 前駆体繊維の集合体をガス気流下で不融化させる安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維の集合体を形成する工程、

(3) 安定化前駆体繊維の集合体から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体の集合体を形成する工程および

(4) 繊維状炭素前駆体の集合体を炭素化もしくは黒鉛化する工程、  
からなることを特徴とする、炭素繊維の集合体からなる不織布の製造方法によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、  
本発明の上記不織布またはその破砕物からなる燃料電池電極用基材によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、  
白金または白金合金を担持した炭素粉からなる触媒をポリテトラフルオロエチレンをバインダーとして固定した本発明の上記不織布からなる燃料電池電極用前駆体によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第5に、  
本発明の上記不織布の破砕物からなる電極材料によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第6に、  
マトリックス材料およびマトリックス材料中に含有される本発明の上記不織布またはその破砕物からなる複合材料によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第7に、  
本発明の上記不織布のうち、繊維径が0.05～0.5 $\mu$ mの範囲にある不織布またはその粉砕物100重量部およびこれらの不織布またはその粉砕物を構成する炭素繊維上に担持された金属化合物0.1～100重量部からなる、金属担持不織布または金属担持破砕物によって達成される。

図面の簡単な説明

図1は実施例1の操作で得られた炭素繊維からなる不織布の表面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製「S-2400」）により撮影した写真図（撮影倍率5000倍）である。

図2は水接触角を液滴法で測定する際の液滴断面を模式的に示した図である。

- 5 図3は触媒機能評価における、実施例5と比較例3の酸化チタン担持フィルターのトリクロロエチレン分解量を表す線図である。

#### 発明の好ましい実施形態

- 本発明の不織布は、繊維径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にある炭素繊維の集合体からなる。炭素繊維の繊維径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、不織布の機械的強度が弱く、取り扱いが困難で好ましくない。一方、 $1 \mu\text{m}$ より大きいと、水の接触角が $140^\circ$ より小さくなり、例えば燃料電池用の電極として用いた場合、発生する生成水を除去するのが困難となり好ましくない。
- 15 本発明の不織布を形成する炭素繊維の繊維長（L）と繊維径（D）の間には、下記関係式（1）が成り立つことが好ましい。

$$30 < L/D \quad (1)$$

- 20  $L/D$ が30以下であると、不織布の機械的強度が弱い、または炭素繊維の絡みを形成することができず、不織布状にならず好ましくない。 $L/D$ は50以上、より好ましくは100以上である。

- また、本発明の不織布は、目付が、好ましくは $1 \sim 1,000 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $2 \sim 500 \text{ g/m}^2$ である。不織布の目付けが $1 \text{ g/m}^2$ 未満であると、不織布の機械的強度が弱くハンドリングが困難であり好ましくない。一方、 $1,000 \text{ g/m}^2$ より大きいと、空孔率が著しく低減し、その結果例えば燃料電池用の電極基材として用いた場合、不織布の多孔が緻密化し、ガス拡散などが低下し好ましくない。
- 25

150～400℃の範囲が好適に用いられる。メルトブローの気体噴出速度は、前駆体繊維の繊維径に影響するが、気体噴出速度は、通常2,000～100m/sであり、より好ましくは1,000～200m/sである。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を熔融混練し、その後ダイより吐出する際、溶融混練した後熔融状態のままで配管内を送液し吐出ダイまで連続的に送液するのが好ましく、溶融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は10分以内であることが好ましい。

工程(1)では、繊維径が、好ましくは0.01～20μm、より好ましくは0.05～10μmの前駆体繊維を形成するのが好ましい。

#### 10 (5) 工程(2)

本発明の製造方法における工程(2)では、上記工程(1)で作成した前駆体繊維からなる不織布を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する。熱可塑性炭素前駆体の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された炭素繊維からなる不織布を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、熱可塑性炭素前駆体が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。

該安定化の方法としては生産性の面からガス気流下での不融化が行われる。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および熱可塑性炭素前駆体への吸着性の点から、また熱可塑性炭素前駆体を低温で速やかに不融化させ得るという点から酸素および／またはハロゲンガスを含む混合ガスであることが好ましい。ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができるが、これらの中でも臭素ガス、沃素ガス、特に沃素ガスが好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温度50～350℃、好ましくは80～300℃で、5時間以下、好ましくは2時間以下で所望のガス雰囲気中で処理することが好ましい。

また、上記不融化により前駆体繊維中に含まれる熱可塑性炭素前駆体の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が40